

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problems Mailbox.**

⑱ 公開特許公報 (A)

昭61-293948

⑲ Int.Cl.
C 07 C 51/235
53/134
59/125
59/70
61/135

識別記号

厅内整理番号
8318-4H
6670-4H
A-8318-4H
E-8318-4H
8318-4H
8318-4H

⑳ 公開 昭和61年(1986)12月24日

㉑ 発明の名称 カルボン酸の製法

㉒ 特願 昭61-141531

㉓ 出願 昭61(1986)6月19日

優先権主張 ㉔ 1985年6月20日 ㉕ 西ドイツ(D E) ㉖ P3522032.5

㉗ 発明者 エルнст・インゴ
ー・ロイポルト ドイツ連邦共和国、ノイーアンスバッハ、アム・ツォイネ
フェルト、15

㉘ 出願人 ヘキスト アクチエン
ゲゼルシャフト ドイツ連邦共和国 フランクフルト アム マイン (番地
なし)

㉙ 代理人 弁理士 江崎 光好 外1名

明細書

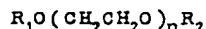
項記載の方法。

1 発明の名称

カルボン酸の製法

2 特許請求の範囲

1 水と可溶化剤との混合物中での酸素を用いる、水溶性に限りのある第一級アルコールの白金触媒酸化によつてカルボン酸を製造する方法において、可溶化剤として一般式



(式中nは1~4であり、R₁およびR₂はそれぞれ炭素原子数1~4個のアルキル基である)

で示されるエーテルを使用することを特徴とする方法。

2 可溶化剤としてジエチレングリコールジメチルエーテルまたはトリエチレングリコールジメチルエーテルを使用する、特許請求の範囲第1項記載の方法。

3 水/可溶化剤の比が0.1から100までの間である、特許請求の範囲第1項または第2

3 発明の詳細な説明

本発明は、水と可溶化剤との混合物中での酸素を用いる、水溶性に限りのある第一級アルコールの白金触媒酸化によつてカルボン酸を製造する方法に関する。

白金触媒の存在下で第一級アルコールを酸素で酸化してカルボン酸を製造することは、かなり前から知られている。一般に反応は、溶剤として水を用いて行なわれる(米国特許第3,342,858号明細書、米国特許第3,799,977号明細書、ドイツ特許出願公開第2,936,123号明細書)。

アルコールとカルボン酸の水溶性に限りがある場合には、炭化水素が溶剤として使用される(米国特許第3,407,220号明細書)。しかしこれは、いくつかの欠点を伴う。例えば反応は、高い酸素分圧でだけ、適度に大きな速度で進む;更に、酸素の存在下で炭化水素を使用するには、爆発の危険を少なくするために、費用のかかる安全対策が必要である。

生じたカルボン酸をまず直ちに相当するアルカリ金属塩に変える場合には、水中で行なうこともできる（米国特許第4,238,625号明細書）。そのために必要なモル量の塩基を使用すると、希望したカルボン酸を次に無機酸で遊離させる際にモル量の塩が生じ、これの処理にかなりの費用がかかる。

水溶性に限りのある第一級アルコールを可溶化剤の存在下で水中で白金触媒によつて酸化することは既に提案されたが、そのような成分の種類は具体的には記載されなかつた（ドイツ特許出願公開第2,851,788号明細書）。

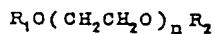
従つて本発明の目的は、水溶性に限りのある第一級アルコールを水中で白金触媒によつて酸素で酸化するのに適した可溶化剤を提供することであつた。

適當な可溶化剤ならば次のようないくつかの特性を示さなければならぬ：

- 反応条件で不活性；
- 蒸気室での爆発の危険を避けるために、35

必要でない。炭化水素を溶剤として使用することまたは反応条件で揮発性の可溶化剤を使用することと比較して、本発明による方法は工業的にかなり簡単かつ安全に実施することができる；なぜなら、蒸気室には酸素のほかにおもに水が存在するので、揮発性のガス混合物が避けられるからである。

可溶化剤として使用するグリコールエーテルは、一般式

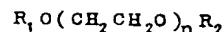


（式中nは1～4であり、R₁およびR₂はそれぞれ炭素原子数1～4個のアルキル基である）で示される。その中で式CH₃O(CH₂CH₂O)_nCH₃、C₂H₅O(CH₂CH₂O)_nC₂H₅、またはCH₃O(CH₂CH₂O)_nC₂H₅で示されるジメチルエーテル、ジエチルエーテル、またはメチルエチルエーテル、特にジメチルエーテルが好ましい。不活性、低揮発性および分離し易さという判断基準で評価すると、100℃から約250℃までの範囲内の沸点を有するグリコールエーテル例えばジエチレングリコ-

ル二ヒドロヒドロキサンなどは、通常の温度で過剰の酸素に上つて酸化しない；

- 反応混合物からたやすく分離することができる。

従つて本発明は、水と可溶化剤との混合物中の酸素を用いる、水溶性に限りのある第一級アルコールの白金触媒酸化によつてカルボン酸を製造する方法において、可溶化剤として一般式



（式中nは1～4であり、R₁およびR₂はそれぞれ炭素原子数1ないし4個のアルキル基である）

で示されるエーテルを使用することを特徴とする方法に関する。

今や本発明による方法を使用して、水に溶解しにくいアルコールを簡単かつ経済的に酸化することができる。本発明による方法では上記のように水酸化アルカリを使用する必要がないので、後処理の際に費用のかかる無機塩の処理は

ルジメチルエーテルおよびトリエチレングリコールジメチルエーテルが特に適する。

n>4でありそして/またはR₁およびR₂がそれぞれ4個よりも多い炭素原子を有するアルキル基であるような一般式R₁O(CH₂CH₂O)_nR₂で示されるグリコールエーテルも使用することができる；しかし、比較的高い沸点なので、蒸留による回収にもつと費用がかかる。

手に入れやすさと価格の点で本方法を経済的に利用することができるならば、他のエーテル例えばプロピレングリコールエーテルまたはクロトンエーテルもまた使用することができる。

水の量に対するエーテルの使用量は、広い範囲で変動しうる。使用するアルコールが反応温度で丁度完全に溶解するような量にするのが適切である。これは一般に、水/可溶化剤の比が0.1から100までの間であるということである。

一般に、本発明による方法では、水溶性に限りのある事実上すべての第一級アルコール、即

ち、ローおよび／または180-アルキルおよび／またはシクロアルキルおよび／またはアリール基をもつてゐるそして追加のヘテロ原子が存在することのできるアルコール、を相当するカルボン酸に酸化することができる。

例えば次のものを使用することができる：脂肪族アルコール、例えば1-ペントノール、2-メチル-1-ブタノール、3-メチル-1-ブタノール、2,2-ジメチル-1-プロパンオール、1-ヘキサノール、2-メチル-1-ペントノール、2-エチル-1-ブタノール、1-ヘプタノール、1-オクタノール、2-エチル-1-ヘキサノール、イソオクタノール、1-ノナノール、1-デカノール、1-ウンデカノール、1-ドデカノール、1-トリデカノール、1-テトラデカノール、1-ペントデカノール、1-ヘキサデカノール、1-ヘプタデカノール、1-オクタデカノール、1-ノナデカノール、1-エイコサノール、1-ドコサノール、1-テトラコサノール、1-ヘキサコサノール、1-

までの範囲が好ましい；なぜなら、そのとき特に高い選択性および反応性が得られるからである。

好ましい酸化剤は、純粋な酸素である；しかし、酸素と不活性ガス例えば空気との混合物を使用することもできる。

適当な白金触媒は、市販の担持触媒、特に5ないし10重量%の白金を含む活性炭である。

加圧は不可欠ではないが、反応速度は酸素分圧によつて顕著に増加する。従つて、1 barから10 barまでの圧力範囲（絶対圧力）が好ましい。もつと高い圧力、例えば100 barでは、反応はもつと速く進む；しかしその場合、一層高い反応速度の長所は、一層多い投資額によつて相殺されうる。

過圧にしてまたは過圧にせずに液相で反応を行なうのに適するすべての装置で、例えばかく拌タンクでまたは懸濁触媒入バブル・カラムで、本発明による方法を実施することができる；しかし、粒状触媒入固定床反応器を流動相反応器

-オクタコサノール；またはR=アルキル、シクロアルキルもしくはアリールそしてロ>1の一般式 $RO(OCH_2CH_2O)_nH$ で示されるグリコールエーテル、例えばブチルグリコール、ベンチルグリコール、ヘキシルグリコール、シクロヘキシルグリコール、2-エチルヘキシルグリコール、フェニルグリコール、O-sec-ブチルフェニルグリコール、D-ノニルフェニルグリコール、ヘキシルジグリコール、2-エチルヘキシルトリグリコール、フェニルポリグリコール。

特にアルコールを、水と可溶化剤との混合物中10ないし50%の濃度の溶液の形で使用する。一般に、もつと低い濃度であることは可能であるが、その結果反応生成物の単離の費用が増加する。もつと高い濃度であることもできる；しかし、アルコール濃度が増加するにつれて反応速度が徐々に減少する。

反応温度は一般に20℃から150℃までの間であり、後者の温度を得るのには場合により過圧を使用しなければならない。35℃から95

として使用することもできる。

反応混合物は、既知の方法で後処理することができる。適切な方法は蒸留であり、水および可溶化剤並びに反応しなかつた出発物質は、一般的に最初に移行し、反応器の中へ戻すことができる。純度の要求に応じてカルボン酸を、直ちにまたは蒸留によつて精製した後に、更に使用することができる。

例1：

200gのロー-オクタン-1-オール、175gの水、550gのジグリコールジメチルエーテルおよび50gの市販触媒（活性炭上の5%の白金）から成る混合物を満たした、外部から加熱した垂直に配置したガラス管（直径：5mm、長さ：800mm）の中へ、下方からガラスフリットによつて25g（標準温度および標準圧力）/Lの酸素を90℃の温度で導入した。反応時間は20時間であつた。沪過した反応液は19.7重量%のカプリル酸を含んでいた。蒸留による後処理で水およびジグリコールジメチ

ルエーテルの分離後に、77.4%の収量に相当する171.4gのカプリル酸が得られた。

比較例：

可溶化剤を同量の水に替える以外は、例1に記載したと同様に行なつた。反応混合物は、0.1重量%以下のカプリル酸を含有していた。

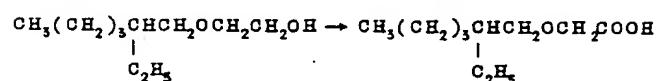
例2：

200gの2-フェノキシエタノール、500gの水、300gのジグリコールジメチルエーテルおよび50gの触媒から成る混合物を、例1に記載した条件で22時間80°Cで酸素と反応させた。沪過した反応液は、14.4重量%の2-フェノキシ酢酸を含有していた。

例3：

水255gおよびジグリコールジメチルエーテル545g中の200gのオルト-sec-ブチルフェノキシエタノールを、例1に記載した条件で50gの触媒の存在下で23時間80°Cで酸素で酸化した。沪過した反応液中に16.3重量%のオルト-sec-ブチルフェノキシ酢酸が

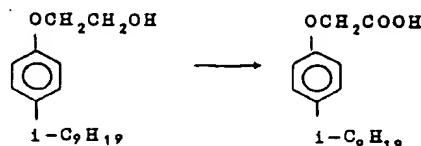
と同様に6時間80°Cで酸素と反応させた：



沪過した反応液は、20.6重量%の2-エチルヘキソキシ酢酸を含有していた。蒸留による後処理で水およびジグリコールジメチルエーテルの分離後に、3mmbarで115°Cの沸点を示す75.4%の純収率に相当する163gの純粋な2-エチルヘキソキシ酢酸が得られた。

例7：

(さまざまに枝分れしたノニル基を有する)異性体のp-イソ-ノニルフェノキシエタノールの混合物200g、トリグリコールジメチルエーテル600g、水200gおよび触媒50gを、例1と同様に11時間90°Cで酸素と反応させた：



検出された：

例4：

200gのロ-オクタン-1-オール、250gの水、550gのテトラエチレングリコール-メチル-tert.-ブチルエーテルおよび40gの触媒から成る混合物を、例1に記載したと同様に25時間80°Cで酸素で酸化した。沪過した反応液は、18.3重量%のカプリル酸を含有していた。

例5：

200gの2-エチルヘキサノール、650gのジグリコールジメチルエーテル、150gの水および50gの触媒から成る混合物を、例1と同様に14時間90°Cで酸素と反応させた。沪過した反応液は、18.3重量%の2-エチルヘキサン酸を含有していた。

例6：

200gの2-エチルヘキルグリコール、550gのジグリコールジメチルエーテル、250gの水および50gの触媒を、例1に記載した

触媒の分離後に反応液は、19.2重量%の異性体のp-イソ-ノニルフェノキシ酢酸を含有していた。

例8～10：

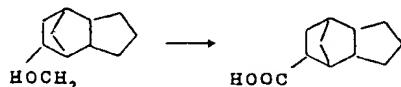
3.5mlのジグリコールジメチルエーテルと、5mlのH₂Oと、2.5gの触媒(活性炭上の5%のPt)と、例えればオレフィン混合物のヒドロボルミル化およびその次の水素添加によつて得られるような第一級ヒドロキシル基を有する同じ炭素数のアルコールの異性体混合物10gとを満たした、外部から加熱した垂直に配置したガラス管(直径：2.5mm、長さ：200mm)の中へ、下方からガラスフリットによつて10l(標準温度および標準圧力)/hの酸素を12時間80°Cで導入した。沪過した反応液は、表に載せた量のカルボン酸異性体を含有していた：

表

例	アルコール	カルボン酸	含量(重量%)
8	イソトリデカノール	イソトリデカン酸	18.1
9	イソヘキサデカノール	イソヘキサデカン酸	18.6
10	イソオクタデカノール	イソオクタデカン酸	19.8

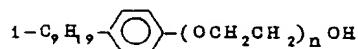
例 1 1 :

10 g の 8 - ヒドロキシメチルトリシクロ [5.2.1.0^{2,6}] デカンを、例 8 ~ 10 と同様に 30 g のジグリコールジメチルエーテル、10 g の水および 2.5 g の触媒の存在下で 14 時間 80 °C で酸素で処理した。沪過した反応液は、19.1 重量% の 8 - カルボキシトリシクロ [5.2.1.0^{2,6}] デカンを含有していた。



例 1 2 :

$n = 3 \sim 8$ の一般式



で示される p - イソ - ノニルフェニルポリグリコールの混合物 10 g を、例 8 ~ 11 と同様に 15 g のジグリコールジメチルエーテル、25 g の水および 2.5 g の触媒と一緒に 10 時間 60 °C で酸素と反応させた。沪過した反応液は、相

当する p - イソ - ノニルフェニルポリグリコール酸の混合物を 18.3 重量% 含有していた。

代理人 江崎光好

代理人 江崎光史